

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000227612  
PUBLICATION DATE : 15-08-00

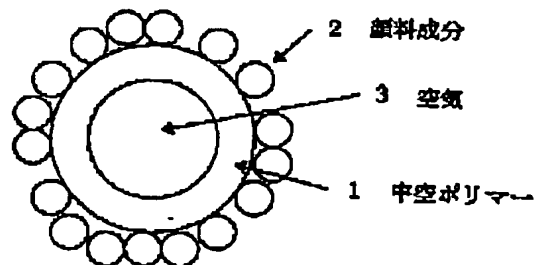
APPLICATION DATE : 05-02-99  
APPLICATION NUMBER : 11028536

APPLICANT : RICOH CO LTD;

INVENTOR : HARADA NARIYUKI;

INT.CL. : G02F 1/167 G09F 9/37

TITLE : DISPLAY FLUID FOR  
ELECTROPHORETIC DISPLAY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To allow dispersed particle in a dispersion medium to retain its stable dispersed state over a long period of time by using fine particles with a pigment component on the surface and voids in the interior as the dispersed particles in a display fluid consisting of the dispersed particles and the dispersion medium different from the dispersed particles in color tone.

SOLUTION: In a display fluid consisting of dispersed particles and a dispersion medium different from the dispersed particles in color tone, fine particles with a pigment component on the surface and voids in the interior are used as the dispersed particles. A colored or white inorganic pigment may be used as the pigment component. In order to ensure the internal voids, hollow polymer particles 1 are used and the surfaces of the hollow polymer particles 1 are coated with the pigment component 2 or the pigment component 2 is made porous or hollow.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-227612

(P2000-227612A)

(43) 公開日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト (参考)

G 0 2 F 1/167

G 0 2 F 1/167

5 C 0 9 4

G 0 9 F 9/37

3 1 1

G 0 9 F 9/37

3 1 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平11-28536

(22) 出願日

平成11年2月5日 (1999.2.5)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 早川 邦雄

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 森田 充展

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気泳動表示用表示液

(57) 【要約】

【課題】 分散媒中で分散粒子が長期にわたって安定な分散状態を維持することのできる電気泳動表示用表示液を提供する。

【解決手段】 分散粒子とこれとは色調の異なる分散媒とからなる電気泳動表示装置用表示液であって、分散粒子として表面に顔料成分を有し内部に空隙を有する微粒子を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に顔料成分を有し内部に空隙を有する微粒子と、該顔料成分の色調とは異なる色調をもつ分散媒とからなることを特徴とする電気泳動表示用表示液。

【請求項2】 前記表面に顔料成分を有し内部に空隙を有する微粒子が、中空の有機ポリマー粒子と表面の顔料成分からなることを特徴とする請求項1記載の電気泳動表示用表示液。

【請求項3】 前記表面に顔料成分を有し内部に空隙を有する微粒子が、顔料成分からなることを特徴とする請求項1記載の電気泳動表示用表示液。

【請求項4】 前記顔料成分が白色顔料であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電気泳動表示用表示液。

【請求項5】 前記白色顔料が酸化チタンであることを特徴とする請求項4記載の電気泳動表示用表示液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電界の作用により可逆的に視認状態を変化させうる電気泳動表示媒体用の表示液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電気泳動表示装置は、少なくとも一方は透明2枚の基板をスペーサーを介して所用間隔を設け対向配置して密閉空間を形成し、この密閉空間に分散粒子をこれと色調の異なる分散媒中に分散させた表示液を充填して表示パネルとし、この表示パネルに電界を印加し分散粒子の移動によって表示を得ようとするもので、透明な基板面が表示面になる。この電気泳動表示装置は、電界の向きを制御することにより所望の表示を得ることができ、しかも、表示液が比較的入手容易な低コスト材料である、視野角が通常の印刷物並みに広い、消費電力が小さい、メモリー性を有する等の長所を持つことから安価な表示装置として注目されている。

【0003】こうした電気泳動表示装置の表示液中の分散粒子としては一般に二酸化チタンなどの高屈折率の無機顔料が用いられる。しかし、これらの無機顔料は表示液中の分散媒との比重差が非常に大きいと沈降により分離してしまう。そこで、これらの無機顔料を長時間分離せずに分散し続けさせるために、イオン性界面活性剤など種々の分散剤の添加が検討されているが、いまだ良好な結果を見出すには至っていない。

【0004】また、無機顔料と分散媒の比重差を小さくして無機顔料を長期にわたって良好に分散させる手段として、(1)無機顔料粒子(分散粒子)表面をカップリング剤で処理する方法(特開平3-249736号、特開平3-249737号)、(2)無機顔料粒子(分散粒子)表面にグラフト鎖を形成する方法(特開平5-173193号)、また(3)分散粒子として有機ポリマ

ー粒子にカップリング剤で表面処理した酸化チタンを複合化させた粒子を用いる(特開平4-166918号)、(4)多孔質の有機顔料の表面に $TiO_2$ 微粒子をコーティングする方法(特開平2-24633号)などが提案されているが、これらは無機顔料と分散媒との比重差を無くすに十分であるとは言えない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、分散粒子と分散媒との比重差を十分小さくし、分散粒子が表示液中で長時間分散媒と分離することなく安定な状態で分散状態を維持することのできる電気泳動表示用表示液を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、第一に、表面に顔料成分を有し内部に空隙を有する微粒子と、該顔料成分の色調とは異なる色調とからなることを特徴とする電気泳動表示用表示液が提供される。

【0007】第二に、前記表面に顔料成分を有し内部に空隙を有する微粒子が、中空の有機ポリマー粒子と表面の顔料成分からなることを特徴とする上記第一の電気泳動表示用表示液が提供される。

【0008】第三に、前記表面に顔料成分を有し内部に空隙を有する微粒子が、顔料成分からなることを特徴とする上記第一の電気泳動表示用表示液が提供される。

【0009】第四に、前記顔料成分が白色顔料であることを特徴とする上記第一～第三のいずれかに記載の電気泳動表示用表示液が提供される。

【0010】第五に、前記白色顔料が酸化チタンであることを特徴とする上記第四の電気泳動表示用表示液が提供される。

## 【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明をさらに詳細に説明する。上記のように、本発明は分散粒子とこれと色調の異なる分散媒とからなる電気泳動表示装置用表示液において、表面に顔料成分を有し内部に空隙を有する微粒子を分散粒子として用いるものである。

【0012】本発明では、表面に顔料成分を有し内部に空隙を有する微粒子(分散粒子)のその顔料成分として、有色または白色の無機顔料を用いることが可能である。有色の顔料としては、クロムイエロー、カドミウムイエロー、モリブデートオレンジ、ベンガラ、カドミウムレッド、マンガンバイオレット、紺青、群青、エメラルドグリーン、カーボンブラック、鉄黒等が挙げられる。白色の顔料としては、酸化亜鉛、塩基性炭酸鉛、塩基性硫酸鉛、硫酸鉛、リトボン、硫化亜鉛、酸化チタン、酸化アンチモン等が挙げられる。これら白色顔料を用いた場合は白色と有色のコントラストを形成することが可能であり、中でも酸化チタンは白色を得る場合に好ましい顔料である。本発明で用いる表面に顔料成分を有し、内部に空隙を有する微粒子(分散粒子)の大きさ

は、粒子径0.1~50 $\mu$ m程度であり、より好ましくは0.3~20 $\mu$ mの大きさである

【0013】本発明では、表面に顔料成分を有し内部に空隙を有する微粒子（分散粒子）の内部空隙を確保するための手段として、（a）中空のポリマー粒子を用いこの中空ポリマー粒子表面に顔料成分をコーティングする方法、或いは、（b）顔料成分を多孔質または中空の状態で形成する方法のいずれかが用いられる。上記（a）の方法でつくられる分散粒子の模式図を図1に示し、上記（b）の方法で作られる分散粒子の模式図を図2に示した。図1および図2において、1は中空ポリマー、2は顔料成分、2'は多孔質又は中空の顔料成分、3は空気である。図1において、ポリマー粒子の大きさは粒子径0.1~50 $\mu$ m程度であり、より好ましくは0.3~20 $\mu$ mの大きさである。また、表面の顔料粒子の大きさは0.01~1 $\mu$ m程度が好ましい。更に、図2において、顔料粒子の大きさは粒子径0.1~50 $\mu$ m程度である。また、中空状態の粒子の場合の中空率は50~90%程度であり、多孔質状態の粒子の場合は、20~100オングストローム程度の細孔半径を持つ多孔構造を持つ。

【0014】上記（a）の、表面に顔料成分を有し内部に空隙を有する微粒子の内部空隙を確保するための手段として、中空のポリマー粒子を用いこの中空ポリマー粒子表面に顔料成分をコーティングする方法の場合の中空ポリマー粒子としては、W/O/Wエマルジョンを懸濁重合したポリエステル系多孔粒子、アクリル系多孔粒子、シード重合法で作られるスチレン-アクリル系の中空ラテックス、塩化ビニリデン-アクリロニトリル系或いはアクリロニトリル系の熱膨張性マイクロカプセル等の利用が可能である。具体的にはローム・アンド・ハース社製のローベイク、日本合成社製のJSR中空粒子、松本油脂社製の熱膨張マイクロカプセル、大日本インキ化学工業社製のGrandollなどが挙げられる。

【0015】また、これらの中空ポリマー粒子の表面に顔料成分を確保するための手段としては既存の方法によって可能であり、例えば「色材、59（9）、543（1986）」に記載されている真空蒸着法、粉床法、トポケミカル法、メカノケミカル法、表面沈積法、含浸法、懸濁法、複合エマルジョン法などが挙げられる。中でも、メカノケミカル法の具体的な方法としてハイブリダイゼーションシステム、メカノフュージョンシステム、シートコンポーザシステムが挙げられる。更にその他として「最新粉体の材料設計、274、277、（テクノシステム発行）」に記載されている無機質壁カプセル化法、コートマイザー法、「色材、71（2）、103、（1998）」に記載されているゾルーゲル法、「色材、71（7）、449、（1998）」に記載されている逆ミセル法などが挙げられる。

【0016】一方、上記（b）の、表面に顔料成分を有

し内部に空隙を有する微粒子の内部空隙を確保するための手段として、顔料成分を多孔質または中空の状態で形成する方法を用いる場合の方法として、「色材、59（9）、543、（1986）」に記載されている界面重合法、「色材、70（6）、378、（1997）」に記載されている界面ゲル化反応法を用いて調製することが出来る。

【0017】本発明において、分散粒子と色調の異なる分散媒としては、分散粒子と異なる色の染料を溶解させた導電率の低い高絶縁性の有機溶媒が用いられる。染料としては、有機溶媒に溶解可能な油性染料が用いられ、オイルイエロー3G、ファーストオレンジG、オイルレッド5B、オイルバイオレット#730、マクロレックスブルーRR、スミプラストグリーンG、オイルブラウンGR、スーダンプラックX60などが代表的のものとして挙げられる。

【0018】更に、導電率の低い高絶縁性の有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフテン系炭化水素などの芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン、ケロシン、パラフィン系炭化水素などの脂肪族炭化水素類、クロロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、臭化エチルなどのハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。これらの有機溶媒はそれぞれ単独で、又は2種類以上を混合して用いることが出来る。

【0019】また、場合によっては分散粒子の分散媒中での分散性を補足するために、分散媒に溶解可能な陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、フッ素系界面活性剤、ブロック型ポリマー、グラフト型ポリマーなどの分散剤をそれぞれ単独または2種類以上を混合して用いることが出来る。

【0020】このような表示液を用いた電気泳動表示装置としては、次のような形態のものが挙げられる。

（i）一對のガラス基板等の透明部材の一方に所望のパターンで形成された透明電極があるものを、スペーサーを介して対向配置させて空間を作り、その空間に本発明の表示液を充填する（図3）。

（ii）全面電極を施した基板に、多数のスペーサーを介して絶縁フィルムを対向させ不連続の空間を作り、その空間に本発明の表示液を充填する（図4）。

（iii）一對のガラス基板等の透明部材の一方に所望のパターンで形成された透明電極があるものをスペーサーを介して対向配置させて空間を作り、その空間に本発明の表示液をマイクロカプセルに内包させ、その表示液内包マイクロカプセルを充填する（図5）。

（iv）全面電極を施した基板に多数のスペーサーを介して絶縁フィルムを対向させ不連続の空間を作り、その空間に本発明の表示液内包マイクロカプセルを充填する（図6）。

(v) 全面電極を施した基板に本発明の表示液内包マイクロカプセルをバインダーとともに塗布する(図7)。

【0021】ここで、本発明の表示液をマイクロカプセルに内包させる方法としては *in-situ* 法、界面重合法、コアセルベーション法等従来の方法により調製することが可能である。その際マイクロカプセルの壁材としては、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリ尿素-ポリウレタン、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリスルホンアミド、ポリカーボネート、ポリスルフィネート、エポキシ樹脂、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ゼラチン等が挙げられる。

【0022】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0023】実施例1

分散粒子としてポリアクリロニトリル系熱膨張マイクロカプセルの表面に酸化チタンをコーティングした粒子 MFL30STI (粒子径  $20\mu\text{m}$ 、松本油脂製薬社製)  $10\text{g}$ 、青色染料としてマクロレックスブルーRR (バイエル社製)  $0.5\text{g}$ 、オレイン酸  $1.5\text{g}$ 、テトラクロロエチレン  $100\text{g}$  を混合して表示液を調製した。この表示液は分散粒子が沈降することなく安定な分散状態を長時間維持することが可能であった。

【0024】実施例2

中空粒子として塩化ビニリデン-アクリロニトリル系の熱膨張マイクロカプセルのマツモトミクロスフェアF-30 (粒子径  $10\mu\text{m}$ 、松本油脂製薬社製)  $10\text{g}$  と酸化チタンとしてCR50-2 (粒子径  $0.25\mu\text{m}$ 、石原産業社製)  $2\text{g}$  を混合後、高速気流中衝撃ミル (ハイブリタイザー) を用い  $8000\text{rpm}$  で処理することにより、中空粒子の表面に酸化チタンを有する分散粒子を得た。次に、この調製した分散粒子  $10\text{g}$ 、青色染料としてマクロレックスブルーRR (バイエル社製)  $0.5\text{g}$ 、オレイン酸  $0.5\text{g}$ 、テトラクロロエチレン  $100\text{g}$  を混合して表示液を調製した。この表示液は分散粒子が沈降することなく安定な分散状態を長時間維持することが可能であった。

【0025】実施例3

透明基板として厚さ  $3\text{mm}$  のガラス板を用い、その片面に透明導電膜 (ITO膜) を形成させたものをスペーサーのナイロンビーズを介して対向配置させて約  $80\mu\text{m}$  の空間を形成する。その空間に実施例1で調製した表示液を注射器を用いて注入後、両ガラス板をエポキシ樹脂系接着剤で封止する事により電気泳動表示パネルを作成した。この電気泳動表示パネルに導電ペーストにより配線し直流電源に接続し電圧を印加し分散粒子を泳動させて白色の表示を得た。この表示は電源から切断した後も長時間維持することが可能であった。

【0026】実施例4

室温でスチレン-マレイン酸共重合体の3%水溶液  $100\text{g}$  に酢酸  $8\text{g}$  を添加してpHを約4.5に調整した後、実施例1で調製した表示液  $40\text{g}$  を加え、T.K.ホモミキサー (特殊機械工業社製) を用いて  $8000\text{rpm}$  で5分間乳化を行った。得られた乳化液にメラミン/ホルムアルデヒド樹脂であるスミレツレジン613 (住友化学社製)  $50\text{g}$  を加え均一に混合し、攪拌しながら液温を  $70^\circ\text{C}$  に上げて2時間カプセル化反応を行った。得られたカプセル液を小型高速冷却遠心機 (佐久間製作所社製) を用いて  $5000\text{rpm}$  で遠心沈降した後、固形分を自然乾燥させ軽く解砕してカプセル粉末を得た。次に、10%ポリビニルアルコール水溶液  $80\text{g}$  に上記マイクロカプセル  $20\text{g}$  を加えて分散液を調製し、これをギャップ  $250\mu\text{m}$  のアプリケーターを用いてITO膜付きポリカーボネート基板に塗布、乾燥してカプセルと膜を形成した。この一部を切り取りITO膜付きのガラス板とで挟み密着してテープで張り合わせて電気泳動パネルを作製した。この電気泳動表示パネルに導電ペーストにより配線し直流電源に接続し電圧を印加し分散粒子を泳動させて白色の表示を得た。この表示は電源から切断した後も長時間維持することが可能であった。

【0027】実施例5

中空粒子としてスチレン-アクリル系の中空ラテックス粒子のSX866(A) (JSR社製)  $10\text{g}$  と酸化チタンとしてCR50-2 (粒子径  $0.25\mu\text{m}$ 、石原産業社製)  $2\text{g}$  を混合後、高速気流中衝撃ミル (ハイブリタイザー) を用い  $8000\text{rpm}$  で処理することにより、中空粒子の表面に酸化チタンを有する分散粒子を得た。次に、この調製した分散粒子  $10\text{g}$ 、青色染料としてマクロレックスブルーRR (バイエル社製)  $0.5\text{g}$ 、オレイン酸  $0.5\text{g}$ 、テトラクロロエチレン  $100\text{g}$  を混合して表示液を調製した。この表示液は分散粒子が沈降することなく安定な分散状態を長時間維持することが可能であった。

【0028】

【発明の効果】本発明の電気泳動表示用表示液は、着色分散液に分散される分散粒子 (顔料粒子) として、中空ポリマーを顔料で被膜した複合粒子や、顔料そのものを中空又は多孔質にしたものを利用することにより、表示液の顔料粒子と分散媒との比重差を小さくすることが可能となり、その結果、表示液の分散安定性の向上、表示の安定性向上が図られ、この表示液を用いた電気泳動表示装置は長期間安定した表示が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による、表面に顔料成分を有し内部に空隙を有する微粒子の内部空隙を確保するための手段として、中空のポリマー粒子を用いこの中空ポリマー粒子表面に顔料をコーティングする方法で作られる分散粒子の模式図。

【図2】本発明による、表面に顔料成分を有し内部に空隙を有する微粒子の内部空隙を確保するための手段として、顔料成分を多孔質または中空の状態で形成する方法を用いる方法で作られる分散粒子の模式図。

【図3】本発明の表示液が使用可能な電気泳動表示装置の模式図。

【図4】本発明の表示液が使用可能な他の電気泳動表示装置の模式図。

【図5】本発明の表示液が使用可能な他の電気泳動表示装置の模式図。

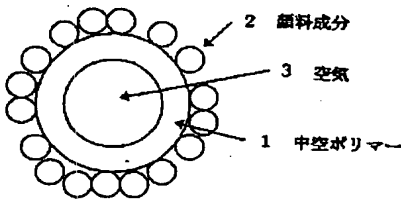
【図6】本発明の表示液が使用可能な他の電気泳動表示装置の模式図。

【図7】本発明の表示液が使用可能な他の電気泳動表示装置の模式図。

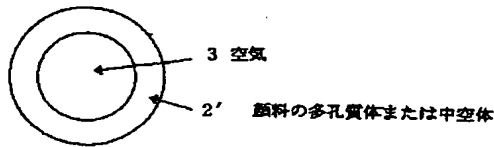
【符号の説明】

- 1 中空ポリマー
- 2 顔料成分
- 2' 顔料の多孔質体または中空体
- 3 空気

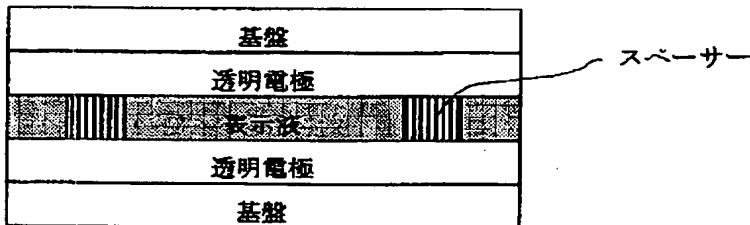
【図1】



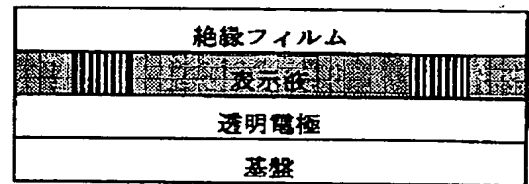
【図2】



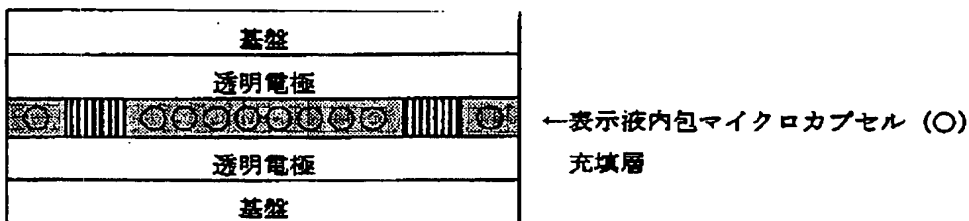
【図3】



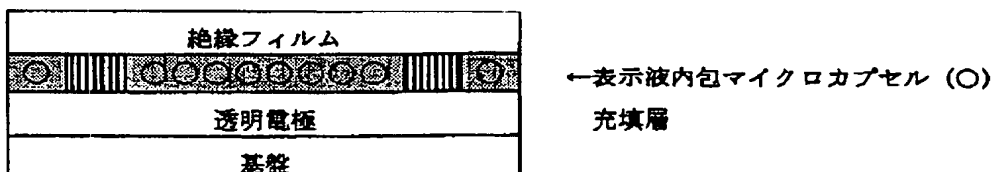
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】



←表示液内包マイクロカプセル (○)  
をバインダーとともに塗布した層

フロントページの続き

(72)発明者 筒井 恭治  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(72)発明者 近藤 均  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 加藤 幾雄  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(72)発明者 原田 成之  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

Fターム(参考) 5C094 AA54 BA75 BA84 EA05 EC02  
FB01 FB02 JA08